



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 196 30 580 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 F 4/78
C 08 F 10/00
// C 07C 11/00, C 07F
9/553,5/06

②① Aktenzeichen: 196 30 580.2
②② Anmeldetag: 30. 7. 96
④③ Offenlegungstag: 5. 2. 98

DE 196 30 580 A 1

⑦① Anmelder:
Studiengesellschaft Kohle mbH, 45481 Mülheim, DE

⑦④ Vertreter:
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

⑦② Erfinder:
Jolly, Peter Walther, Prof. Dr., 45470 Mülheim, DE;
Jonas, Klaus, Prof. Dr., 45470 Mülheim, DE;
Verhovnic, Glenn Paul Johannes, Dr., 45470
Mülheim, DE

⑤⑤ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE	44 31 838 A1
EP	06 82 037 A2
EP	06 72 689 A1
EP	06 41 804 A2
EP	05 95 390 A1

⑤④ Organochrom-Verbindungen enthaltende Katalysatoren und ihre Verwendung in der Alkenpolymerisation

⑤⑦ Organochrom-Verbindungen $(R''_2N(CR'_2)_n C_5R_4CrX_2$, die in Mischung mit Methylaluminoxan hochaktive Polymerisationskatalysatoren für α -Olefine, deren Gemische, wie Mischungen aus α -Olefinen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit gespannter Doppelbindung, bilden.

DE 196 30 580 A 1

BEST AVAILABLE COPY

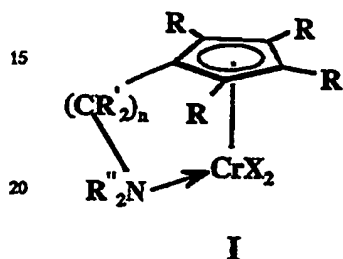


Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Klasse von Organochrom-Katalysatoren, die durch Reaktion von einem amino-substituierten Cyclopentadienyl-Chrom-Komplex mit Lewis-Säuren, wie Methylaluminoxan (MAO), gebildet wird, und die eine hohe katalytische Aktivität bei der Polymerisation und Copolymerisation von Alkenen aufweist.

Es ist bekannt, daß Übergangsmetallverbindungen mit Amido-substituierten Cyclopentadienylliganden, vor allem mit Ti (z. B. VIII), in Anwesenheit von MAO die Alkenpolymerisation katalysieren [K.B. Sinclair und R.B. Wilson, Chem. Ind. 857 (1994); Dow Chemicals, Eur. Pat. 416,815 (1991); Exxon Chemicals, Eur. Pat. 420,436 (1991)], jedoch wurde über entsprechende Amino-substituierte Systeme bisher noch nicht berichtet.

Die Zusammensetzung der Organochrom-Verbindungen ist durch (I) charakterisiert:



und beinhaltet eine Amino-substituierte Cyclopentadienylgruppe, die an das Cr-Atom η^5 -koordiniert ist wobei das Amin als intramolekularer N-Donorligand fungiert. Neben Cyclopentadienyl können auch höher substituierte oder anellierte Systeme, wie η^5 -Indenyl verwendet werden. Exemplarische Beispiele sind II, III, IV, V, VI und VII. In Tabelle 1 sind die Liganden R, R', R'' sowie X definiert.

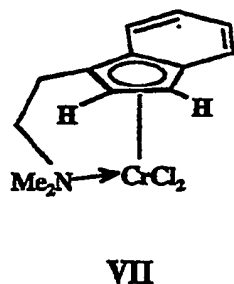
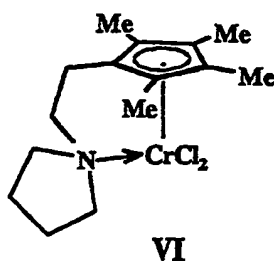
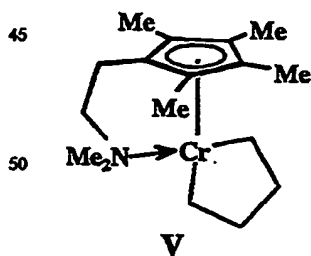
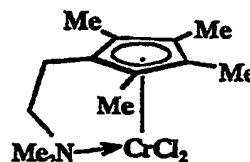
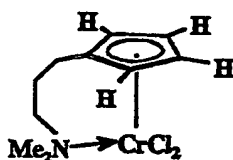
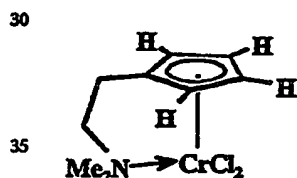


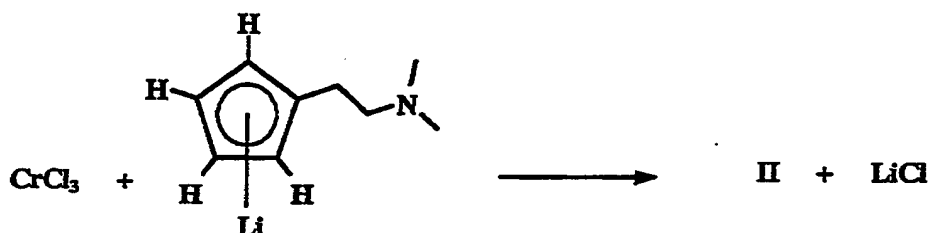
Tabelle 1. Typische Organochrom-Verbindungen

Verbindung Nr.	X	n	R	R'	R''
II	Cl	2	H	H	Me
III	Cl	3	H	H	Me
IV	Cl	2	Me	H	Me
V	C ₄ H ₈	2	Me	H	Me
VI	Cl	2	Me	H	C ₄ H ₈
VII	Cl	2	Indenyl	H	Me

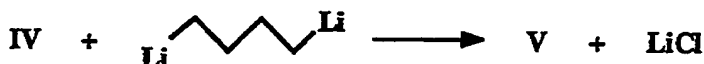
Me = Methyl

Die Molekülstrukturen der neuen Verbindungen IV und V wurden röntgenographisch bestimmt und sind in Abb. 1 dargestellt.

Die Organochrom-Verbindungen werden in hoher Ausbeute durch Reaktion eines Cr-Trihalogenides mit einem Metallsalz des entsprechenden Amino-substituierten Cyclopentadienyl-Derivates erhalten, z. B.



wobei die resultierenden Cr-Dihalogenid-Derivate als Ausgangsverbindungen für die Herstellung weiterer Beispiele eingesetzt werden können, z. B.

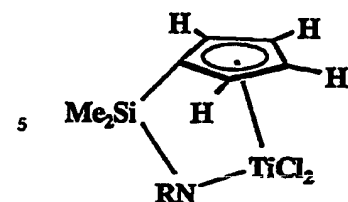


Beansprucht werden Organochrom-Verbindungen der Formel I, die als Katalysatoren in Mischung mit MAO zur Polymerisation eingesetzt werden können.

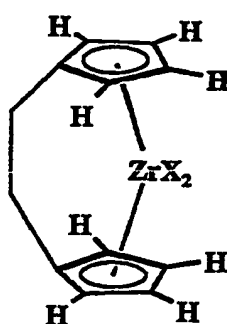
Aktivierung dieser Verbindungen mit Methylaluminoxan (MAO) führt zu hochaktiven Katalysatoren für die Alkenpolymerisation. (Beispiel 7–14 Tabelle 2 für Ethen und Beispiele 15 und 16 für Propen, Beispiel 17 für Copolymerisation) Die Reaktion kann in aromatischen Lösungsmitteln (Toluol) oder gesättigten Kohlenwasserstoffen (n-Heptan), bei Raumtemperatur (20–30°C) und geringen Drücken (2 bar) durchgeführt werden. Die volle katalytische Aktivität wird überraschenderweise bereits bei einem molaren Verhältnis Al:Cr von 45–300:1 erreicht.

Im Vergleich dazu benötigt das System auf Ti-Basis VII und die Zr-haltigen ansa-Metallocene, z. B. IX [M. Aulbach und F. Küber, Chem. unser. Zeit 28, 197 (1994)], MAO:Metall-Verhältnisse von ca. 10^4 :1.



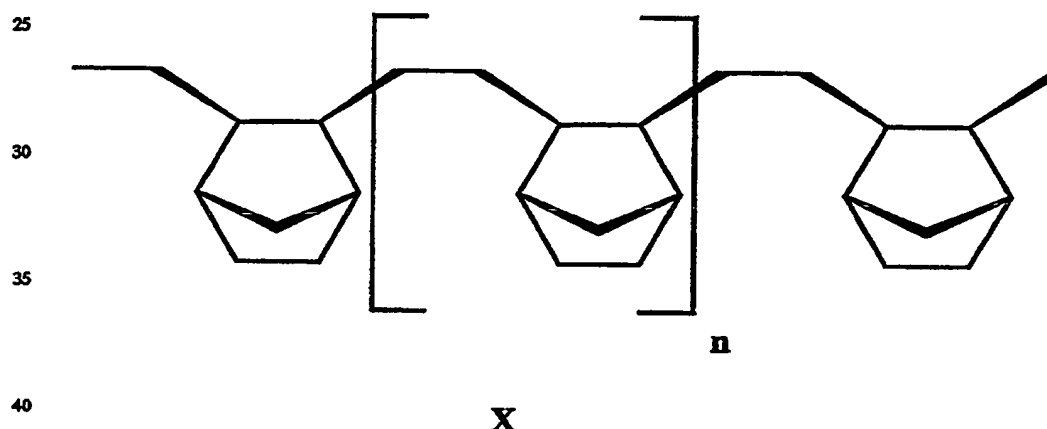


VIII



IX

Die Cr-Verbindungen katalysieren in Gegenwart von MAO die Polymerisation von Ethen zu hoch linearem Polyethylen, das eine bimodale Molekulargewichtsverteilung aufweist (Tabelle 3). Des weiteren lassen sich auch homologe Alkene wie Propen polymerisieren (ataktisches Polypropylen) sowie beispielsweise Ethen mit Norbomen copolymerisieren. Im letztgenannten Fall entsteht ein nahezu rein alternierendes Copolymer (X), das laut ^{13}C -NMR 43% Norbomen und 57% Ethen enthält und am bicyclischen Ring ausschließlich exokonfiguriert ist.



Beispiele

Beispiel 1

Darstellung von $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4)\text{CrCl}_2$ (II)

50 $\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{K}$ (3.32 g, 18.9 mmol) in THF (50 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ (7.10 g, 18.9 mmol) in THF (100 ml) getropft. Die entstandene blaue Lösung wurde weitere 24 h gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit siedendem Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt fiel das Produkt bei -70°C in Form dunkelblauer Nadeln aus. Ausbeute: 3.28 g (67% der Theorie).

55 Analytische Daten: ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CrN}$: C 41.7, H 5.4, Cr 20.1, Cl 27.4, N 5.4%; gef. C 41.7, H 5.3, Cr 20.2, Cl 27.4, N 5.4%. MS (100°C): m/e 258 (6%, M^+), 122 (10%).

Beispiel 2

Darstellung von $(\text{Me}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_4)\text{CrCl}_2$ (III)

60 $\text{Me}_2\text{NC}_3\text{H}_6\text{C}_5\text{H}_4\text{K}$ (1.60 g, 8.5 mmol) in THF (20 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ (3.17 g, 8.5 mmol) in THF (50 ml) getropft. Die entstandene blaue Lösung wurde weitere 24 h gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit siedendem Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt fiel das Produkt bei -70°C in Form dunkelblauer Nadeln aus. Ausbeute: 0.93 g (40% der Theorie).

65 Analytische Daten: ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CrN}$: C 43.9, H 5.9, Cr 20.0, Cl 25.1, N 5.1%; gef. C 43.8, H 5.8, Cr 20.6, Cl 24.8, N 5.0%. MS (100°C): m/e 272 (4%, M^+), 122 (12%).

Beispiel 3

Darstellung von $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{Me}_4)\text{CrCl}_2$ (IV)

$\text{Me}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{Me}_4\text{Li}$ (1.25 g, 6.3 mmol) in THF (20 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ (2.36 g, 6.3 mmol) in THF (50 ml) getropft. Die entstandene blaue Lösung wurde weitere 15 h gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit siedendem Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt fiel das Produkt bei -70°C in Form dunkelblauer Nadeln aus. Ausbeute: 1.70 g (86% der Theorie).

Analytische Daten: ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{CrN}$: C 49.5, H 7.0, Cr 16.5, Cl 22.5, N 4.4%; gef. C 49.5, H 6.9, Cr 16.5, Cl 22.6, N 4.4%. MS (100°C): m/e 314 (6%, M^+), 278 (10%). Kristallstruktur: siehe Abb. 1a.

Beispiel 4

Darstellung von $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{Me}_4)\text{CrCH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2$ (V)

Zu einer Lösung von IV (1.43 g, 4.5 mmol) in THF (50 ml) wurde bei -20°C in Diethylether gelöstes 1,4-Dilithiobutan (16.0 ml einer 0.32 molaren Lsg., 5.1 mmol), mit THF (20 ml) verdünnt, getropft. Das Reaktionsgemisch wurde 15 h bei -10°C gerührt und die entstandene grüne Lösung im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde bei 0°C mit Pentan extrahiert. Aus dem auf 20 ml eingengten Extrakt fiel das Produkt bei -70°C in Form dunkelgrüner Nadeln aus. Ausbeute: 1.04 g (77% der Theorie). Die Verbindung ist bei Raumtemperatur stabil.

Analytische Daten: ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{CrN}$: C 68.0, H 10.1, Cr 17.3, N 4.7%; gef.: C 67.9, H 10.0, Cr 17.4, N 4.6%. MS (50°C): m/e 272 (21%), $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 244 (100%). Kristallstruktur: siehe Abb. 1b.

Beispiel 5

Darstellung von $(\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{Me}_4)\text{CrCl}_2$ (VI)

$\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{Me}_4\text{Li}$ (2.20 g, 9.8 mmol)

in THF (50 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ (3.66 g, 9.8 mmol) in THF (100 ml) getropft. Die entstandene blaue Lösung wurde weitere 24 h gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit siedendem Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt fiel das Produkt bei -70°C in Form dunkelblauer Nadeln aus. Ausbeute: 2.41 g (72% der Theorie).

Analytische Daten: ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{CrN}$: C 52.8, H 7.1, Cr 15.2, Cl 20.8, N 4.1%; gef. C 52.8, H 7.0, Cr 15.2, Cl 20.9, N 4.1%. MS (100°C): m/e 340 (7%, M^+), 122 (9%).

Beispiel 6

Darstellung von $(1\text{-Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{indenyl})\text{CrCl}_2$ (VII)

$1\text{-Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{indenylK}$ (3.88 g, 17.2 mmol) in THF (50 ml) wurde bei Raumtemperatur unter Rühren zu einer Lösung von $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ (6.45 g, 17.1 mmol) in THF (100 ml) getropft. Die entstandene grünblaue Lösung wurde weitere 17 h gerührt und anschließend im Vakuum zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde mit siedendem Toluol extrahiert. Aus dem Extrakt fiel das Produkt bei -70°C in Form dunkelgrüner Nadeln aus. Ausbeute: 3.86 g (73% der Theorie).

Analytische Daten: ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CrN}$: C 50.5, H 5.3, Cr 16.8, Cl 22.9, N 4.5%; gef. C 50.6, H 5.3, Cr 16.7, Cl 22.9, N 4.5%. MS (100°C): m/e 308 (10%, M^+), 122 (9%).

Katalytische Alkenpolymerisation

Im folgenden werden Beispiele für die Polymerisation von Ethen (7–14), von Propen (15, 16) und für die Copolymerisation von Ethen mit Norbornen (17) aufgeführt. Für die Versuche 7–12 wurde ein Glasautoklav, ausgestattet mit einem Glasflügelrührer, bei einer Rührerdrehzahl von 1200 U/min verwendet. Die Versuche 13 und 14 wurden bei ca. 50 bar in einem Stahlautoklav durchgeführt, der ebenfalls einen Flügelrührer besaß. Für die Versuche 15–17 wurde ein einfacher Stahlautoklav mit Magnetrührern eingesetzt.



Die Ethenpolymerisation

Beispiele 7—14. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, und die physikalischen Eigenschaften des erhaltenen Polyethylens sind in Tabelle 3 aufgeführt. Bemerkenswert ist die hohe Aktivität der Cr-Katalysatoren, das geringe MAO : Cr-Verhältnis und die hohe Linearität des Polyethylens.

Die Propenpolymerisation

Beispiel 15. Katalysator, $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CrCl}_2$ (IV), 0.0033 mmol; Cokatalysator, MAO; Al : Cr, 100 : 1; Lösungsmittel, Toluol; Temp., 23/33°C; t, 60 min; p, 9 bar; Polymer, 291 g; TON/h, 20.996; katalytische Aktivität [kg PP/mol Cr · h], 882.

Beispiel 16. Katalysator, $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CrCl}_2$ (IV), 0.0031 mmol; Cokatalysator, MAO; Al : Cr, 100 : 1; Lösungsmittel, n-Heptan; Temp., 23/35°C; t, 60 min; p, 9 bar; Polymer, 4.53 g; TON/h 34.793; katalytische Aktivität [kg PP/mol Cr · h], 1.461.

In beiden Fällen entsteht ein viskoses Polymer, das in Diethylether und Chloroform vollständig löslich ist. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt die ataktische Konformation des Polypropylens.



Tabelle 2. Die Cr-katalysierte Ethenpolymerisation

Beispiele	7	8	9	10	11	12	13	14
Cr-Verbindung	II	II	II	IV	V	VI	VII	III
Cokatalysator	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO	MAO
Cr (mmol)	0.0138	0.0185	0.0125	0.0030	0.0033	0.0051	0.0033	0.0036
Al : Cr	100 : 1	100 : 1	45 : 1	100 : 1	100 : 1	100 : 1	100 : 1	100 : 1
Lösungsmittel	Toluol	n-Heptan	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol	Toluol
Temp. (°C)	22 - 35.7	23 - 26	23 - 25	25 - 33	25 - 41	23.5 - 27.5	21 - 57	23 - 117
p (bar)	1.9	1.9	1.9	2	2	1.9	51 - 37	52 - 19
t (min)	18	20	20	18	7	22	60	60
Polyethylen (g)	16.6	11.1	13.0	5.2	5.8	12.9	11.1	20.7
TON/h	143.202	64.286	111.429	206.349	538.033	246.371	101.648	205.357
Aktivität (kg PE/mol [Cr] · h)	4.010	1.800	3.120	5.778	15.065	6.898	3.364	5.750

Beispiel 17. Die Copolymerisation von Ethen mit Norbornen

Katalysator, $(\text{Me}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{C}_3\text{Me}_2)\text{Cr}(\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2)$ (V)

(0.0017 mmol); Cokatalysator MAO; Al : Cr = 2000 : 1; Temp, 40–80°C; t, 12 min, p, 21 bar (C₂H₄); Polymer: 44.6 g; katalytische Aktivität [kg Polymer/mol Cr · h] 131.177. Anhand der Signalintensitäten im ¹³C-NMR-



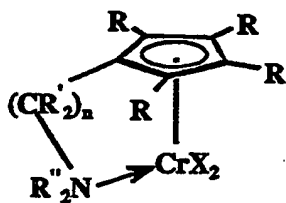
Spektrum (1,2,4-Trichlorbenzol/CHD₂CHD₂, 395 K) zeigt sich, daß ein alternierendes Polymer gebildet wurde, das 43% Norbomen und 57% Ethen enthält Glastemperatur: 131°C.

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften des Polyethylens

Beispiel	Krist. (%)	T _m (°C)	Struktur	M _w	M _w / M _n
1	68	-	linear	-	-
2	68	-	linear	-	-
3	71	-	linear	-	-
4	71	127	linear	2.9 x 10 ⁵	5.0
5	66	126	linear	2.2 x 10 ⁵	3.9
6	69	-	linear	-	-
7	74	-	linear	-	-

Patentansprüche

1. Polymerisationskatalysator, enthaltend Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

in der R = H, Methyl, Indenyl, R' = H, R'' Methyl und C₄H₉, n = 2 oder 3, X = Cl oder C₄H₉ sind, in Mischung mit Methylaluminoxan.

2. Polymerisationskatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von Al : Cr im Katalysator zwischen 40—500 liegt.

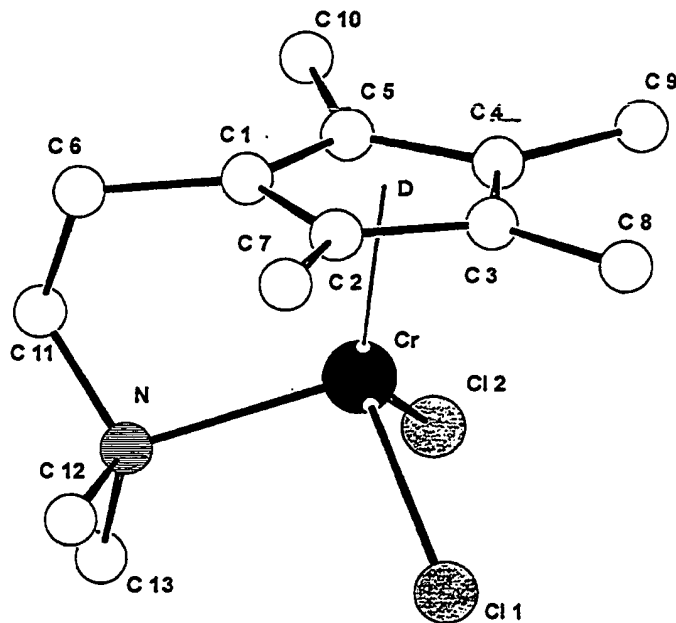
3. Verfahren zur Polymerisation von α-Olefinen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Katalysatormischung nach Ansprüchen 1 oder 2 auf α-Olefine einwirken läßt.

4. Verfahren zur Copolymerisation von Olefinen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Katalysatormischung nach Ansprüchen 1 und 2 auf eine Mischung von Ethen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit gespannter Doppelbindung einwirken läßt.

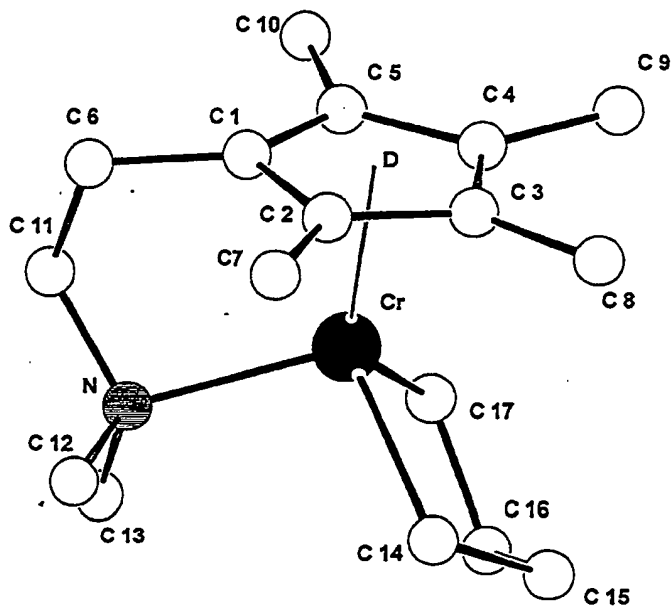
Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen



- Leerseite -



(a)



(b)

Abbildung 1. Die Molekülstruktur von (a) (Me₂NC₂H₄C₅Me₄)CrCl₂ (IV)

und (b) (Me₂NC₂H₄C₅Me₄)CrCH₂C₂H₄CH₂ (V)



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.